

TONER BINDER COMPOSITION AND TONER COMPOSITION

Patent Number: JP7301951
Publication date: 1995-11-14
Inventor(s): MINAMI TORU
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☒ JP7301951
Application Number: JP19950051875 19950215
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/087; G03G9/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain such a toner binder compsn. that when a toner is produced with using this binder, the toner shows good heat resistance and electric characteristics and excellent low temp. fixing property and shows high offset temp. by satisfying specified conditions for the binder resin and wax.

CONSTITUTION: The compsn. consists of a binder resin and wax having ≤ 70 deg.C melting point. The difference between absolute Sp values of the binder resin and the wax is ≤ 1.5 . The wax becomes compatible with the binder at 80-150 deg.C, and the wax is dispersed in a particle state having average $\leq 5\mu\text{m}$ particle size in the binder resin at room temp. The binder resin is selected from polyester resin, polystyrene resin, styrene/(meth)acryl copolymer and epoxy resin, and is preferably polyester resin or styrene/(meth)acryl copolymer. If necessary, other resin (polyamide, polyurethane, or the like) may be used. As for the wax, paraffin wax, microcrystalline wax or the like is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-301951

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

| | | | | |
|-------------------------------------|------|--------|---------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 片内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G 9/087 | | | | |
| 9/08 | | | | |
| | | | G 0 3 G 9/ 08 | 3 2 1 |
| | | | | 3 2 5 |
| | | | G 0 3 G 9/ 08 | 3 3 1 |
| 審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 12 頁) 最終頁に続く | | | | |

| | | | |
|--------------|-----------------|----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平7-51875 | (71) 出願人 | 000002288 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)2月15日 | | 三洋化成工業株式会社 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-64684 | | 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 |
| (32) 優先日 | 平6(1994)3月7日 | (72) 発明者 | 南 融 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 |

(54) 【発明の名称】 トナーバインダー組成物およびトナー組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 トナー化した際に、耐熱保存性および電気特性が良好で、ホットオフセット発生温度が高く、かつ、低温定着性に優れる電子写真用トナーバインダー樹脂を得る。

【構成】 結着樹脂 (A) と融点70℃以下のワックス類 (B) からなり、(A) のS_p値と (B) のS_p値の差の絶対値が1.5以下であり、80～150℃の間で (B) が (A) に相溶し、かつ、室温で (B) が (A) 中に平均粒径5 μm以下で分散していることを特徴とする電子写真用トナーバインダー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂(A)と融点70℃以下のワックス類(B)からなり、(A)のSp値と(B)のSp値の差の絶対値が1.5以下であり、80～150℃の間で(B)が(A)に相溶し、かつ、室温で(B)が(A)中に平均粒径5μm以下で分散していることを特徴とする電子写真用トナーバインダー組成物。

【請求項2】 結着樹脂(A)、融点70℃以下のワックス類(B)および着色剤からなる電子写真用トナー組成物において、(A)のSp値と(B)のSp値の差の*10

$$4. 0 \leq \Delta S_p + 1.2 \log MW \leq 7.0 \quad (1)$$

【式中、ΔSpは(A)と(C)の溶解度パラメーター(Sp値)の差の絶対値を表し、logMWは(C)の分子量(但し、分子量分布がある場合は重量平均分子量)の対数値を表す。】

【請求項4】 結着樹脂(A)と融点120℃以下であり120℃の熔融粘度が10000cP以下の化合物 ※

$$4. 0 \leq \Delta S_p + 1.2 \log MW \leq 7.0 \quad (1)$$

【式中、ΔSpは(A)と(C)の溶解度パラメーター(Sp値)の差の絶対値を表し、logMWは(C)の分子量(但し、分子量分布がある場合は重量平均分子量)の対数値を表す。】

【請求項5】 (A)がポリエステル樹脂(A1)、ポリスチレン樹脂(A2)、スチレン/(メタ)アクリル共重合体(A3)およびエポキシ樹脂(A4)の群から選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれか記載の組成物。

【請求項6】 (A)が、ポリエステル樹脂である請求項5記載の組成物。

【請求項7】 (A)が、スチレン/(メタ)アクリル共重合体である請求項5記載の組成物。

【請求項8】 (A)と(B)または(C)の重量比が、100/0.1～100/30である請求項1～7のいずれか記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用トナーバインダー組成物およびトナー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真用プロセスでは紙などの上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着器【ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙などの間にフィルムまたはベルトを介する方法(例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報)】が広く採用されている。この方法では、定着下限温度(以下MFTと略す)は低いことが望ましく(低温定着性)、また、ヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのホットオフセットが発生する温度(以下HOTと略す)は高いことが望ましい(耐ホットオフセット性)。また、電子写真プロセスの機械内では、定着器などから

*絶対値が1.5以下であり、80～150℃の間で

(B)が(A)に相溶し、室温で(B)が(A)中に平均粒径5μm以下で分散していることを特徴とする電子写真用トナー組成物。

【請求項3】 結着樹脂(A)と融点120℃以下であり120℃の熔融粘度が10000cP以下の化合物(C)からなり、下記数式(1)を満足し、かつ、室温で(C)が(A)中に平均粒径5μm以下で分散しており、80～150℃の間で(C)が(A)に相溶することを特徴とする電子写真用トナーバインダー組成物。

※(C)および着色剤からなり、下記数式(1)を満足し、かつ、室温で(C)が(A)中に平均粒径5μm以下で分散しており、80～150℃の間で(C)が(A)に相溶することを特徴とする電子写真用トナー組成物。

熱が発生するため、トナーが熱によって凝集し流動性が悪化したりすることのない様、耐熱保存性も満たさなければならぬ。

【0003】この三つの性質を満足させるために、結着樹脂として従来から低分子量から高分子量にわたる広範囲の分子量分布を有し、ガラス転移点が50～80℃であるトナーバインダーを使用すること(例えば特公昭60-20411号、特開昭61-215558号公報)や、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルを用いたポリエステル樹脂(特開平5-27478号公報)が提唱されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の方法は、近年のコピー機やファクシミリの高速化による、より低温定着性を求める動向や、プリンターの小型化による、より耐熱保存性を求める動向に充分に対応できていないと言いがたい。本発明は上記の問題を解決するものであって、トナー化した際に、耐熱保存性および電気特性が良好で、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナーバインダーを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、トナー化した際に、耐熱性および電気特性が良好で、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナーバインダーを得ることを目的に鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち、本発明は、結着樹脂(A)と融点70℃以下のワックス類(B)からなり、(A)のSp値と(B)のSp値の差の絶対値が1.5以下であり、80～150℃の間で(B)が(A)に相溶し、かつ、室温で(B)が(A)中に平均粒径5μm以下で分散していることを特徴とする電子写真用トナーバインダー組成

物：結着樹脂（A）、融点70℃以下のワックス類（B）、着色剤からなる電子写真用トナー組成物において、（A）のSp値と（B）のSp値の差の絶対値が1.5以下であり、80～100℃の間で（B）が（A）に相溶し、室温で（B）が（A）中に平均粒径5μm以下で分散していることを特徴とする電子写真用ト

$$4. 0 \leq \Delta S_p + 1.2 \log MW \leq 7.0 \quad (1)$$

〔式中、 ΔS_p は（A）と（C）の溶解度パラメーター（Sp値）の差の絶対値を表し、 $\log MW$ は（C）の分子量（但し、分子量分布がある場合は重量平均分子量）の対数値を表す。〕；ならびに結着樹脂（A）と融点120℃以下であり120℃の熔融粘度が10000cP以下の化合物（C）および着色剤からなり、上記数式（1）を満足し、かつ、室温で（C）が（A）中に平均粒径5μm以下で分散しており、80～150℃の間で（C）が（A）に相溶することを特徴とする電子写真用トナー組成物ある。

【0006】以下、本発明を詳述する。本発明に用いる結着樹脂（A）は、ポリエステル樹脂（A1）、ポリスチレン樹脂（A2）、スチレン／（メタ）アクリル共重合体（A3）およびエポキシ樹脂（A4）の群から選ぶことができる。（A）の内、好ましくは（A1）および（A3）である。また、必要により（A1）～（A4）以外の他の樹脂（ポリアミド、ポリウレタンなど）を併用することができる。

【0007】（A1）は、特に限定されないが、2価カルボン酸類と2価のアルコール類と必要により3価以上のポリカルボン酸成分および／または3価以上のアルコール類とを用いて得ることができる。

【0008】2価カルボン酸類の具体例としては、

（1）炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸など）；（2）炭素数8～20の脂環式ジカルボン酸（シクロヘキサンジカルボン酸、メチルメジック酸など）；（3）炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸など）；

（4）側鎖に炭素数4～35の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニル（無水）コハク酸〔ドデセニル（無水）コハク酸、ペンタドデセニル（無水）コハク酸など〕；並びに、これら2価カルボン酸の無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルが挙げられる。これらの中では上記（1）、（3）、（4）およびこれらジカルボン酸の無水物や低級アルキルエステルが好ましく、（無水）マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、ドデセニル（無水）コハク酸がさらに好ましい。（無水）マレイン酸およびフマル酸は反応性が大きい点で好ましく、イソフタル酸およびテレフタル酸はポリエステルの

* ナー組成物：結着樹脂（A）と融点120℃以下であり120℃の熔融粘度が10000cP以下の化合物（C）からなり、下記数式（1）を満足し、かつ、室温で（C）が（A）中に平均粒径5μm以下で分散しており、80～150℃の間で（C）が（A）に相溶することを特徴とする電子写真用トナーバインダー組成物。

ガラス転移温度を高くする点で好ましい。

【0009】2価アルコール類としては、例えば（1）

10 炭素数2～12のアルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなど）；

（2）アルキレンエーテルグリコール類（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなど）；（3）

20 炭素数6～30の脂環式ジオール（1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；および（4）ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；並びに、

（5）上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド〔エチレンオキサイド（以下EOと略す）、プロピレンオキサイド（以下POと略す）、ブチレンオキサイドなど〕2～8モル付加物を挙げることができる。これらのうち（1）および（5）が好ましく、（5）がさらに好ましい。上記（1）の中ではエチレングリコールは反応速度を増大し、1,2-プロピレングリコールおよびネオペンチルグリコールは低温定着性の点で好ましい。また、上記（5）の中では、特にビスフェノールAのEOおよび／またはPO2～4モル付加物がトナーに良好な耐オフセット性を与える点で好ましい。

【0010】3価以上のカルボン酸類の具体例として

は、（1）炭素数7～20の脂肪族ポリカルボン酸（1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1,2,7,8-オクタントテトラカルボン酸など）；（2）炭素数9～20の脂環式ポリカルボン酸（1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸など）；（3）炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸および1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など）；並びにこれらの無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルが挙げられる。これらの中では（3）およびその無水物や低級アルキルエ

50 ステルが好ましく、特に1,2,4-ベンゼントリカル

ボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸およびこれらの無水物や低級アルキルエステルが価格およびトナーの耐オフセット性付与の点で好ましい。

【0011】3価以上のアルコール類の具体例としては、(1)炭素数3~20の脂肪族多価アルコール(ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなど)；(2)炭素数6~20の芳香族多価アルコール(1, 3, 5-トリヒドロキシルメチルベンゼンなど)；並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物；(3)ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル；(4)イソシアヌル酸などの分子中に2個以上の活性水素を有する複素環式化合物のオキシアルキレンエーテルなどが挙げられる。これらの中では(1)、(3)および(4)の化合物が好ましく、(3)および(4)がさらに好ましい。

【0012】本発明においては、分子量の調整や反応の制御を目的として、カルボン酸類、アルコール類と共にモノカルボン酸、モノアルコールなどが必要に応じて使用できる。その具体例としては、安息香酸、パラオキシ安息香酸、トルエンカルボン酸、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸およびステアリン酸などのモノカルボン酸；ベンジルアルコール、トルエン-4-メタノールおよびシクロヘキサメタノールなどのモノアルコールが挙げられる。本発明のポリエステル樹脂を構成するカルボン酸類とアルコール類との比率はアルコール性水酸基当量/カルボキシル基当量が、通常0.6~1.4、好ましくは0.7~1.3、さらに好ましくは0.8~1.2となるような比率であればよい。また、必要により3価以上のカルボン酸類および/または3価以上のアルコール類を用いる場合は、通常35重量%以下、好ましくは25重量%以下である。3価以上のカルボン酸類および/または3価以上のアルコール類が35重量%を超えるとトナーの低温定着性が不十分である。本発明のポリエステル樹脂(A1)の製法を例示すると、カルボン酸類とアルコール類を所定の割合で配合し、ポリエステル化反応を行うことにより本発明のポリエステル樹脂(A1)が得られる。反応は通常、触媒の存在下150~300℃、好ましくは170~280℃程度の温度条件下で行われる。また反応は常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができるが、所定の反応率(例えば30~90%程度)に到達後は反応系を200mmHg以下、好ましくは25mmHg以下に減圧し、反応を行うのが望ましい。

【0013】上記触媒としては、通常、ポリエステル化

に用いられる触媒、例えばスズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウムなどの金属；およびこれら金属含有化合物(ジブチルスズオキサイド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモンなど)が挙げられる。反応物の性質(例えば酸価、軟化点など)が所定の値に到達した時点、あるいは反応機の攪拌トルクまたは攪拌動力が所定の値に到達した時点で反応を停止させることによって本発明のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0014】(A1)は通常0.2~30、好ましくは0.3~20mg KOH/gの酸価と通常5~100、好ましくは10~70mg KOH/gの水酸基価を有している。酸価0.2未満ではトナーの帯電量が低くなり、30を越えると帯電量の湿度依存性が大きくなる。又、水酸基価が5未満ではトナーの低温定着に悪い影響がで、100を越えると帯電量の湿度依存性が大きくなる。(A1)の数平均分子量は通常、1500~15000、好ましくは2000~10000であり、さらに好ましくは2500~8000である。

【0015】(A1)のガラス転移温度(Tg)は通常40~85℃、好ましくは45~80℃、さらに好ましくは50~75℃である。Tgが40℃未満では本発明のバインダーを用いたトナー粒子同士の付着、凝集(ブロッキング)が生じやすく、Tgが85℃を越えるとトナーの低温定着性が悪くなる。また(A1)の軟化点は通常70~180℃、好ましくは80~160℃である。軟化点が70℃未満ではトナーの耐オフセット性が悪くなりがちであり、180℃を越えると低温定着性が不良になる。

【0016】(A2)は、特に限定されないが、スチレン類を重合して得られる。スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどがあげられる。(A2)の数平均分子量は、通常、2000~15000であり、数平均分子量が2000未満では耐熱保存性が悪化し、15000より大きいと低温定着性が悪化する。(A2)の重量平均分子量は、通常、10万~100万であり、重量平均分子量が10万未満ではHOTが低下し、100万より大きいと低温定着性が悪化する。(A2)の分子量分布を広げるために、比較的低分子量の部分と比較的高分子量の部分とを別々に重合しても良いし、いずれかの存在下に残りの部分を重合しても良い。(A2)の重合方法としては、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等があげられる。

【0017】(A3)は、特に限定されないが、スチレン類と(メタ)アクリル酸エステル類および/または(メタ)アクリロニトリル類を重合して得られる。スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-

メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどがあげられる。(メタ)アクリル酸エステル類としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、無水マレイン酸、マレイン酸モノブチルなどがあげられる。(A3)の数平均分子量は、通常、2000~15000であり、数平均分子量が2000未満では耐熱保存性が悪化し、15000より大きいと低温定着性が悪化する。(A3)の重量平均分子量は、通常、10万~100万であり、重量平均分子量が10万未満ではHOTが低下し、100万より大きいと低温定着性が悪化する。(A3)のガラス転移点は、通常、40~85℃、好ましくは45~80℃であり、40℃よりも低いとトナーにした時の耐熱保存性が悪化し、80℃よりも高いとトナーの低温定着性が悪化する。(A3)の分子量分布を広げるために、比較的低分子量の部分と比較的高分子量の部分とを別々に重合しても良いし、いずれかの存在下に残りの部分を重合しても良い。(A3)の重合方法としては、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法等

【0018】(A4)の具体例は、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、ポリグリシジル型エポキシ樹脂およびこれらエポキシ樹脂とモノカルボン酸(安息香酸、パラオキシ安息香酸、トルエン*

$$4. 0 \leq \Delta S_p + 1.2 \log MW \leq 7.0 \quad (1)$$

[式中、 ΔS_p は(A)と(C)の溶解度パラメーター(S_p 値)の差の絶対値を表し、 $\log MW$ は(C)の分子量(但し、分子量分布がある場合は重量平均分子量)の対数値を表す。]

(C1)ワックス類

(C1-1)炭化水素系ワックス;パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、サゾールワックス、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、塩素化ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックスなど。

(C1-2)高級脂肪酸系ワックス;ステアリン酸、椰子油脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸など。

(C1-3)高級脂肪酸アミド系ワックス;高級脂肪酸モノアミド(ステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミドなど)、高級脂肪酸ビスアミド(N,N-エチレンビスオレイン酸アミドなど)。

(C1-4)高級脂肪酸エステル系ワックス;グリセリン脂肪酸エステル(ステアリン酸トリグリセライドなど)、グリコール脂肪酸エステル(エチレングリコールジオレートなど)、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル(ペンタエリスリールテトラステアレート、トリメチロールプロパントリ

*カルボン酸、サリチル酸、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸など)との反応物が挙げられる。

【0019】本発明に用いるワックス類(B)の融点は、低温定着性の観点から好ましくは70℃以下であり、さらに好ましくは45℃~70℃であり、(A)との S_p 値の差の絶対値が1.5以下の S_p 値であれば特に限定されないが、具体例として以下のものがあげられる。パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、サゾールワックス、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、エステル系ワックス、アミド系ワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、ライスワックス、蜜蝋、木蝋など、および、これらの酸化ワックスなど。また、(B)の S_p 値を、(A)との S_p 値の差の絶対値を1.5以下に調整するため上記ワックスをビニル系モノマー[(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルなど、および、これらの混合物]でグラフト化したり、マレイン酸変性など種々変性することができる。 S_p 値の差の絶対値が1.5を超えると、低温定着性が不十分となる。(B)の分子量は上記融点となる範囲で特に限定されないが通常10000以下、好ましくは5000以下、さらに好ましくは3000以下である。

【0020】本発明に用いる化合物(C)は、実質的に下記数式(1)を満足する成分であれば良く、具体例として下記(C1)、(C2)があげられる。

ベヘニン酸エステルなど)、脂肪酸とポリアルキレングリコール、ポリグリセロールの部分エステル(バナセートR218 日本油脂製など)。

(C1-5)アルコール系ワックス;高級脂肪族アルコール(ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなど)、多価アルコール(マンニトール、グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトールなど)。

(C1-6)ウレタン系ワックス;一価または多価イソシアナート系化合物[モノイソシアナート系化合物(フェニルイソシアナートなど)、ジイソシアナート系化合物(イソホロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートなど)、またはポリイソシアナート系化合物(スミジュールN、コロネートAP 日本ポリウレタン製など)]と、モノ又は多価アルコール[高級脂肪族アルコール、マンニトール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリアルキレングリコール、ポリエステルグリコールなど]とのウレタン化反応により得られるワックス状化合物。

(C1-7)動植物系ワックス;キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、蜜蝋、木蝋など。

(C1-8)鉱物系ワックス;モンタンワックスなど、

および、これらの酸化ワックスなど。

また、上記ワックスをビニル系モノマー〔(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルなど、および、これらの混合物〕でグラフト化したり、マレイン酸変性など種々変性したものを使用することができる。

(C2) オリゴマー類

オリゴマーハンドブック(化学工業日報社刊)等に記載の下記オリゴマー類が使用可能である。

(C2-1) オレフィン系オリゴマー； α -オレフィンオリゴマーなど。

(C2-2) ジエン系オリゴマー；ポリブタジエン系、環状オリゴマーなど。

(C2-3) 開環重合系オリゴマー；ポリエチレングリコール系など。

(C2-4) ビニル重合系オリゴマー；ポリスチレンオリゴマー系、ポリスチレン/アクリル共重合オリゴマー系など。

(C2-5) 重縮合、重付加系オリゴマー；ポリエステル系オリゴマー(不飽和ポリエステル樹脂など)、ポリアミド系オリゴマー(ダイマー酸/エチレンジアミン縮合物など)、ポリウレタン系オリゴマー(トルエンジイソシアネート/1,4-ブタンジオール縮合物など)。

(C2-6) 付加縮合系オリゴマー；フェノール樹脂系、アミノ樹脂系、キシレン樹脂系、ケトン樹脂系など。

(C2-7) 石油樹脂；C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂など。

(C2-8) シリコーン系、フッ素系オリゴマーなど。これらは、単独又は、ワックス類、オリゴマー類各複数種の混合物としても使用可能である。これらの内、熔融粘度の観点から好ましいものはワックス類(C1)であり、さらに好ましいものは高級脂肪酸アミド系ワックス(C1-3)、高級脂肪酸エステル系ワックス(C1-4)およびウレタン系ワックス(C1-6)である。

【0021】(C)が、分子量分布を有する場合の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。分子量分布を有しない場合は、常法により構造式からの計算値を用いることができる。また、SP値は、SP値が公知の溶剤単独もしくは混合溶剤に対する溶解性を調べることにより算出することができる。本発明のポイントは、常温では、(C)が(A)中に平均粒径5 μ m以下に分散しており、50℃以下の温度では分散状態を維持するが、80℃以上の温度では(C)の少なくとも一部が

(A)中に溶け込む性状を有するバインダー組成物であることにある。50℃以下の温度で(A)と(C)を非相溶とし、安定な分散状態をとらせることにより、主として耐熱保存性を満足させ、80℃以上の温度で(C)

の少なくとも一部が(A)相中に溶け込む性状とさせることにより低温定着性を満足させることが可能となる。

なお、従来から耐ホットオフセット性を向上させる目的でワックス類を離型剤として用いられているが、離型剤として用いられるワックスは80~150℃の間で結着樹脂と相溶しない(相溶すると離型効果がでない)ため低温定着性向上には効果がない。

【0022】(C)の融点は通常45~120℃、好ましくは50~110℃であり、かつその120℃での熔融粘度は通常10000cP以下、好ましくは5000cP以下、さらに好ましくは3000cP以下である。120℃を超えると低温定着性が不十分となり、45℃以下では、トナーの保存性に問題が生じる。また、120℃での熔融粘度がこれ以上では、低温定着性に効果が認められない。(C)の分子量は上記融点および熔融粘度となる範囲で特に限定されないが通常10000以下、好ましくは5000以下、さらに好ましくは3000以下である。 $\Delta Sp+1.21 \log MW$ の値は4.0~7.0であり、好ましくは4.2~6.8あり、さらに好ましくは4.5~6.5である。

【0023】(A)と(B)または(C)の重量比は、通常、100/0.05~100/40であり、好ましくは100/0.1~100/30である。100/0.05未満では、低温定着性が不十分であり、100/40を超えるとHOTが低くなる。(B)または(C)を(A)中に平均粒径5 μ m以下に分散させる方法は、特に限定されないが、加熱溶融状態で混練する方法、溶剤の存在下でブレンド後脱揮する方法などが挙げられる。また、必要に応じて相溶化剤を用いることができる。分散粒径が5 μ mを超えるとトナーにした際、カーボンブラックなどの着色剤や荷電調整剤の分散が不十分になりやすい。(B)または(C)の平均粒径は、トナーバインダーの破断面を光学顕微鏡(例えば、ニコン製 OPTIPHOT-POL)または走査型電子顕微鏡(例えば、日立製作所製 S-800)で倍率400倍程度で写真撮影し、の平均粒径は、画像解析装置を用いて上記写真の画像解析により計算することができる。また、80~150℃で(B)または(C)が(A)に相溶しているかは、顕微鏡用加熱冷却装置(例えば、ジャパンハイテック製 TH 600RH)を備えた光学顕微鏡(例えば、ニコン製 OPTIPHOT-POL)を用いて毎分5~30℃昇温速度で80~150℃まで昇温させることにより確認することができる。

【0024】本発明のバインダーの用途となる電子写真用トナーの製法例を例示すると、トナー重量に基づいてトナーバインダーが通常45~95重量%、公知の着色剤(カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンイエロー、キナクトリン、ローダミンB、フタロシアニンなど)が通常5~10重量%および磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)が通常0~

50重量%用いられたものがあげられる。さらに種々の添加剤〔荷電調整剤（金属錯体、ニグロシンなど）、離型剤（ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど）など〕を含むことができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~10重量%である。電子写真用トナーは上記成分を乾式ブレンドした後、熔融混練され、その後粗粉碎され、最終的にジェット粉碎機などを用いて微粉碎され粒径5~20 μm の微粒子として得られる。前記電子写真用トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。前記電子写真用トナーは支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着され使用される。定着方法については前述の通りである。

【0025】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0026】また、合成例、実施例および比較例で得られたバインダー組成物の性質の測定法を次に示す。

1. 酸価

JISK0070に規定の方法。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフランなどの溶媒を用いる。

2. ガラス転移温度 (Tg)

ASTM D3418-82に規定の方法 (DSC法)。

3. 軟化点

フローテスター (CFT-500、島津製作所製) で、1.0mm ϕ ×1.0mmのノズルを用い、荷重10Kg、昇温速度5 $^{\circ}\text{C}$ /分で測定し、1.5gのサンプルの1/2が流出した時の温度を求める。

【0027】実施例1

温度計、トルク検知器の付いた攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノールFのEO/PO (1/1) 付加物 (水酸基価 320) 320部、テレフタル酸262部、ドデセニル無水コハク酸89部、ノボラック型フェノール樹脂 (核体数約5個) の4モルPO付加物150部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、窒素気流下230 $^{\circ}\text{C}$ で反応させた。反応物に透明感が出た時点から反応温度を190 $^{\circ}\text{C}$ に下げて減圧下でポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が徐々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を停止し、Sp値9.8の本発明のポリエステル樹脂 (A) を得た。(A) の酸価は1.7、Tg 57 $^{\circ}\text{C}$ 、軟化点131 $^{\circ}\text{C}$ であった。さらに(A) 100部に対して融点68 $^{\circ}\text{C}$ 、Sp値8.4のアクリロニトリル

変性パラフィンワックス (B-1) を15部入れ、1時間攪拌混合して本発明のトナーバインダー組成物 (TB-1) を得た。(TB-1) の破断面を顕微鏡用加熱冷却装置 (ジャパンハイテック製 TH600RH) を備えた光学顕微鏡 (ニコン製OPTIPHOT-POL) で観察したところ (B-1) は (A) 中に平均粒径1.5 μm で分散していた。さらに毎分10 $^{\circ}\text{C}$ の昇温速度で昇温すると (B-1) は (A) に146 $^{\circ}\text{C}$ で相溶した。

【0028】実施例2

- 10 実施例1で得られた (A) 88部、カーボンブラック (三菱化成 (株) 製 MA100) 7部、融点64 $^{\circ}\text{C}$ 、Sp値8.9のアクリロニトリル変性ワックス (B-2) 25部および荷電制御剤 (保土谷化学工業 (株) 製スピロンブラックTRH) 2部を均一混合した後、内温120 $^{\circ}\text{C}$ のラボブラストミルで混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパーションセパレーターで分級し平均粒径12 μm の本発明のトナー組成物aを得た。実施例1と同様にしてaの破断面を観察したところ、平均粒径は0.8 μm であり、137 $^{\circ}\text{C}$ で (B) は (A) と相溶した。

【0029】比較例1

実施例1で得られた (A) 100部に対して融点72 $^{\circ}\text{C}$ 、Sp値7.7のパラフィンワックス15部入れ、1時間攪拌混合して比較用のトナーバインダー組成物TB-10を得た。実施例1と同様にしてTB-10の破断面を観察したところ、平均粒径は3.6 μm であり、150 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温しても (B) は (A) と相溶しなかった。

【0030】使用例および比較使用例

- 30 実施例1の本発明のトナーバインダー組成物および比較例1のトナーバインダー組成物の各々88部にカーボンブラック (三菱化成 (株) 製 MA100) 7部および荷電調整剤 (保土谷化学工業 (株) 製スピロンブラックTRH) 2部を均一混合した後、内温150 $^{\circ}\text{C}$ の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパーションセパレーターで分級し平均粒径12 μm のトナー組成物bおよびトナー組成物cを得た。

【0031】試験例1

- 40 トナー組成物a、トナー組成物b、トナー組成物cの各々3部にフェライトキャリア (パウダーテック (株) 製 F-100) 97部を均一混合し、市販複写機 ((株) 東芝製BD-7720) を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写機 (シャープ (株) 製 SF8400A) の定着部を改造して、A4紙35枚/分のスピードでMFTの評価を行った。テスト結果は表1に示した通りである。なお、表中の数字は、画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機 (摩擦部=紙) により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が70%以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度である。

【0032】試験例2

トナー組成物a、トナー組成物b、トナー組成物cの各々3部にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-100）97部を均一混合し、市販複写機（（株）東芝製BD-7720）を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写機（シャープ（株）製 SF8400A）の定着部を改造して、A4紙10枚/分のスピードでHOTの評価を行った。テスト結果は表1に示した通りである。なお、表中の数字は、トナーがホットオフセットした時のヒートロールの温度である。

【0033】試験例3

トナー組成物a、トナー組成物b、トナー組成物cの各々10gを20ccのスクリーン管に入れ、50℃×40%RHで24時間放置し、トナーの凝集の程度により耐熱保存性を4段階にランク付けで評価した。テスト結果を表1に示す。

Aランク・・・全く凝集なし。

*

| | トナー | MFT | HOT | 耐熱 | 摩擦 |
|-----|-----|-----|------|-----|---------------------|
| | | (℃) | (℃) | 保存性 | 帯電量 |
| | 組成物 | | | | ($\mu\text{C/g}$) |
| 使用例 | a | 135 | >200 | A | -23 |
| | b | 135 | >200 | A | -25 |
| 比較例 | c | 155 | >200 | A | -24 |

【0036】本発明の組成物aおよび組成物bはいずれも比較バインダーcに比べ、耐熱保存性および耐ホットオフセット性を維持しつつ低温定着性に優れる。表1の使用例a、bのトナーについて1万枚連続コピーを行った。1万枚コピー後の画質は、初期の画質と同じであった。本発明のトナーバインダーを用いたトナーはキャリアとの長時間摩擦においても変化がなく、耐久性に優れていることが判る。

【0037】実施例3～5及び比較例2～3

温度計、トルク検知器の付いた攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノールAのPO付加物（水酸基価 320）320部、テレフタル酸262部、ドデセニル無水コハク酸89部、ノボラック型フェノール樹脂（核体数約5個）の4モルPO付加物150部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、窒素気流下230℃で反応させた。反応物に透明感が出た時点から反応温度を190℃に下げて減圧下でポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が徐々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を停止し、SP値9.8のポリエステル樹脂（A1-1）を得※

* Bランク・・・わずかに凝集するがスクリーン管に軽い衝撃を与えると再分散する。

Cランク・・・トナーの1/4程度が凝集しスクリーン管に軽い衝撃を与えても再分散しない。

Dランク・・・凝集の程度が顕著でスクリーン管に強い衝撃を与えても再分散しない。

【0034】試験例4

トナー組成物a、トナー組成物b、トナー組成物cの各々3部にフェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-100）97部を50CCのガラス瓶に入れ、25℃、50%RHの温湿度調整室に12時間放置した後、25℃、50%RHの条件でターブラーシェーカーミキサーで100rpmで30分間、攪拌し、摩擦帯電させた。その後、（株）東芝製ブローオフ帯電量測定機で測定した結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

※た。（A1-1）の酸価は1.5、Tg59℃、軟化点131℃であった。さらに（A-1）100部に対して表2に示す化合物（C）（実施例C-1～C-3、比較例D-1～D-2）を15部入れ、1時間攪拌混合してトナーバインダー組成物とした。次いで、該トナーバインダー組成物87部、カーボンブラック〔三菱化成（株）製 MA100〕7部、ポリプロピレンワックス〔三洋化成製 ビスコール550P〕4部および荷電制御剤〔保土谷化学工業（株）製 スピロンブラックTRH〕2部を均一混合した後、内温150℃の二軸押し出し機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディバージョンセパレーターで分級し平均粒径12 μm のトナーをそれぞれ得た。得られたトナーの、50℃における化合物（C）の分散性、分散粒径及び80℃以上での熔融状態の程度は、顕微鏡用加熱冷却装置（ジャパンハイテック製TH 600RH）を備えた光学顕微鏡（ニコン製 OPTIPHOT-POL）を用いて確認した。結果を表3に示す。

【0038】

【表2】

化合物 SP値 Mw 融点 熔融粘度

| | | | | | |
|------|-------|-----|------|-----|------|
| 実施例3 | (C-1) | 7.5 | 1200 | 60 | 20 |
| 実施例4 | (C-2) | 8.4 | 600 | 100 | 35 |
| 実施例5 | (C-3) | 8.8 | 750 | 75 | 60 |
| 比較例2 | (D-1) | 6.1 | 600 | 50 | 10 |
| 比較例3 | (D-2) | 6.6 | 2000 | 110 | 1500 |

(C-1) : ペンタエリスリトールテトラステアレート 10* (D-1) : パラフィンワックス
 (C-2) : NN-エチレンビスオレイン酸アミド (D-2) : 酸化型ポリエチレンワックス
 (C-3) : ウレタンワックス (HAD8050 日本 [0039]
 精蠟製) * 【表3】

| | 50℃ 状態 (注1) | 分散粒径 μm | 100℃に ΔSp+1.2logMWの値 昇温時の 構造変化 (注2) | |
|------|-------------------|------------|--|-----|
| 実施例3 | ○ | 1.0 | ◎ | 6.0 |
| 実施例4 | ○ | 2.5 | ○ | 4.7 |
| 実施例5 | ○ | 1.5 | ◎ | 4.4 |
| 比較例2 | ○ | 10< | × | 7.1 |
| 比較例3 | × | - | × | 7.2 |

(注1) : 分散状態をとる…○
 分散状態をと
 らない…×

(注2) : (C) が (A) に完全に溶け込む …◎
 (C) が (A) に一部溶け込む …○
 (C) が (A) に溶け込まない …×

【0040】試験例5

実施例1～3、比較例1～2で得たトナーの各々3部に
 フェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-1
 00）97部を均一混合し、現像剤を作製した後、市販
 複写機（（株）東芝製BD-7720）を用いて紙上に
 トナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写
 機（シャープ（株）製 SF8400A）の定着部を改
 造して、A4紙35枚／分のスピードでMFTの評価を
 行った。テスト結果は表3に示す。なお、表中の数字
 は、画像濃度1.2の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機
 （摩擦部＝紙）により5回の往復回数で摩擦し、摩擦後
 のベタ部の画像濃度が70%以上残存していたコピーを
 得た時のヒートロール温度である。

【0041】試験例6

実施例3～5、比較例2～3で得たトナーの各々3部に
 フェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-1
 00）97部を均一混合し、現像剤を作製した後、市販
 複写機（（株）東芝製BD-7720）を用いて紙上に
 トナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写

機（シャープ（株）製 SF8400A）の定着部を改
 造して、A4紙10枚／分のスピードでHOTの評価を
 行った。テスト結果は表3に示した通りである。なお、
 表中の数字は、トナーがホットオフセットした時のヒー
 トロールの温度である。

【0042】試験例7

実施例3～5、比較例2～3で得たトナーの各々10g
 を20ccのスクリー管に入れ、50℃×40%RH
 で24時間放置し、トナーの凝集の程度により耐熱保存
 性を4段階にランク付けで評価した。テスト結果を表3
 に示す。

◎・・・全く凝集なし。

○・・・わずかに凝集するがスクリー管に軽い衝撃を
 与えると再分散する。

△・・・トナーの1/4程度が凝集しスクリー管に軽
 い衝撃を与えても再分散しない。

×・・・凝集の程度が顕著でスクリー管に強い衝撃を
 与えても再分散しない。

【0043】試験例8

実施例3～5、比較例2～3で得たトナーの各々3部にフ
 ェライトキャリア（パウダーテック（株）製 F-10
 0）97部を50CCのガラス瓶に入れ、25℃、50
 %RHの温湿度調整室に12時間放置した後、25℃、
 50%RHの条件でターブラーシェーカーミキサーで1

00rpmで30分間、攪拌し、摩擦帯電させた。その後、(株)東芝製ブローオフ帯電量測定機で測定した結果を表4に示す。

*【0044】
【表4】

*

| | 化合物 | MFT (℃) | HOT (℃) | 耐熱 保存性 | 摩擦 帯電量 ($\mu\text{C/g}$) |
|------|-----|------------|------------|-----------|----------------------------------|
| 実施例3 | C-1 | 135 | >200 | ◎ | -25 |
| 実施例4 | C-2 | 130 | >200 | ◎ | -23 |
| 実施例5 | C-3 | 140 | >200 | ◎ | -26 |
| 比較例2 | D-1 | 155 | >200 | ◎ | -22 |
| 比較例3 | D-2 | 160 | >200 | ◎ | -21 |

【0045】本発明により得られたトナー（実施例3～5）は、いずれも比較例（比較例2～3）に比べ、耐熱保存性および耐ホットオフセット性を維持しつつ低温定着性が大幅に優れることが判る。また、表3の実施例3～5のトナーについて1万枚連続コピーを行った。1万枚コピー後の画質は、初期の画質と同じであり、スペントの発生、フィルミング等も認められず、耐久性に優れていることが判る。

【0046】実施例6～8

温度計、トルク検知器の付いた攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にビスフェノールAのPO付加物（水酸基価 320）308部、ビスフェノールAのEO付加物（水酸基価 340）379部、テレフタル酸312部およびジブチルチンオキサイド2.5部を入れて、製造例1と同様に酸価が10になった時点で反応を停止しSp値9.9のポリエステル（A1-2）を得た。（A1-2）のTg59℃、軟化点110℃であ※

※った。さらに（A1-2）100部に対して実施例3～5で用いた化合物（C-1）～（C-3）および比較例2、3で用いた（D-1）、（D-2）を10部入れ、1時間攪拌混合してトナーバインダー組成物とした。次いで、該トナーバインダー組成物95部、有彩顔料ファーストゲン マゼンタ〔大日本インキ工業（株）製 R-11〕5部を均一混合した後、内温150℃の二軸押し出し機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパーションセパレーターで分級し平均粒径9 μm のトナーをそれぞれ得た。得られたトナーの、50℃における化合物（C）の分散性、分散粒径及び80℃以上での熔融状態の程度は、顕微鏡用加熱冷却装置（ジャバンハイテック製TH 600RH）を備えた光学顕微鏡（ニコン製 OPTIPHOT-POL）を用いて確認した。結果を表5に示す。

【0047】

【表5】

| | 50℃ 状態 (注1) | 分散粒径 μm | 100℃に 昇温時の 構造変化 (注2) | $\Delta\text{Sp}+1.2\log\text{MW}$ の値 |
|---------------|-------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 実施例6 (C-1) | ○ | 0.5 | ◎ | 6.1 |
| 実施例7 (C-2) | ○ | 2.0 | ○ | 4.8 |
| 実施例8 (C-3) | ○ | 1.0 | ◎ | 4.5 |
| 比較例3 (D-1) | ○ | 10< | × | 7.2 |
| 比較例4 (D-2) | × | - | × | 7.3 |

(注1)：分散状態をとる…○
らない…×

(注2)：(C)が(A)に完全に溶け込む…◎
(C)が(A)に一部溶け込む…○
(C)が(A)に溶け込まない…×

【0048】試験例5、6の定着部をシリコンゴム製の*

| | 化合物 | MFT (℃) | HOT (℃) | 耐熱 保存性 | 摩擦 帯電量 ($\mu\text{c/g}$) |
|------|-----|------------|------------|-----------|----------------------------------|
| 実施例6 | C-1 | 115 | >200 | ◎ | -20 |
| 実施例7 | C-2 | 110 | >200 | ◎ | -21 |
| 実施例8 | C-3 | 120 | >200 | ◎ | -19 |
| 比較例4 | D-1 | 135 | >200 | ◎ | -18 |
| 比較例5 | D-2 | 140 | >200 | ◎ | -22 |

【0049】本発明により得られたトナー（実施例6～8）は、いずれも比較例（比較例4～5）に比べ、耐熱保存性および耐ホットオフセット性を維持しつつ低温定着性が大幅に優れることが判る。

実施例9、比較例4

懸濁重合法によって得られた数平均分子量28万、重量平均分子量76万、ガラス転移点62℃のスチレン/アクリル酸n-ブチル（80重量%/20重量%）共重合体40部と、溶液重合法によって得られた数平均分子量2,500、重量平均分子量5,900、ガラス転移点62℃のポリスチレン60部および（B-4）4部を冷却管、攪拌機付コルベンに仕込み、窒素置換した後、キシレン120部を加えさらに窒素置換を行った。攪拌しながら還流温度まで昇温し、還流下3時間攪拌を続行した。その後ラインを切り替え、常圧で180℃まで昇温※

*ヒートローラーとシリコンオイル供給装置付きの定着機に換えた以外は同様にしてMFT、HOTを、試験例7、8と同様にして耐熱保存性および摩擦帯電量を測定した。評価結果を表6に示す。

【表6】

※しながら脱揮した。180℃になった時点で減圧に切り替え、20mmHgに到達後1.5時間脱揮してSp値9.9のスチレン/アクリル共重合体（A3）を得た。

（A3）に（C-1）を10部入れ、実施例3～5と同様にして平均粒径10 μ の本発明のトナーを得た。（C-1）の代わりにポリエチレンワックス（D-3）（Sp値6.1、分子量2000）を用いて以外は実施例9と同様にして比較用の平均粒径10 μ のトナーを得た。得られたトナーの、50℃における化合物（C）の分散性、分散粒径及び80℃以上での熔融状態の程度は、顕微鏡用加熱冷却装置（ジャパンハイテック製TH600RH）を備えた光学顕微鏡（ニコン製OPTIPHOT-POL）を用いて確認した。結果を表7に示す。

【0050】

【表7】

| | 50℃ 状態 (注1) | 分散粒径 μm | 100℃に 昇温時の 構造変化 (注2) | $\Delta\text{Sp} + 1.2 \log \text{MW}$ の値 |
|---------------|-------------------|-----------------------|-------------------------------|---|
| 実施例9 (C-1) | ○ | 1.0 | ○ | 5.3 |
| 比較例6 (D-1) | ○ | 1.0< | × | 7.1 |

【0051】実施例3～5と同様にしてMFT、HOT、耐熱保存性および摩擦帯電量を測定した。測定結果

を表8に示す。

【表8】

| | 化合物 | MFT | HOT | 耐熱 | 摩擦 |
|------|-----|------|------|-----|---------------------|
| | | (°C) | (°C) | 保存性 | 帯電量 |
| | | | | | ($\mu\text{c/g}$) |
| 実施例9 | C-1 | 145 | >200 | ◎ | -27 |
| 比較例6 | D-1 | 170 | >200 | ◎ | -20 |

本発明により得られたトナー（実施例9）は、いずれも比較例（比較例6）に比べ、耐熱保存性および耐ホットオフセット性を維持しつつ低温定着性が大幅に優れることが判る。また、実施例9のトナーについて1万枚連続コピーを行った。1万枚コピー後の画質は、初期の画質と同じであり、スベントの発生、フィルミング等も認められず、耐久性に優れていることが判る。

【0052】

【発明の効果】本発明のトナーバインダー組成物およびトナー組成物は、定着時に80～150℃に加熱されることにより、ワックス類（B）または融点120℃以下であり120℃の溶融粘度が10000cP以下の化合*

10*物（C）が結着樹脂（A）と相溶し、溶融粘度が下がるため低温定着性が優れており、室温では、（B）または（C）が（A）中に平均粒径5 μm 以下に分散しているため耐熱保存性および耐ホットオフセット性も良好である。また、帯電性および耐久性も良好である。以上述べたように、本発明のトナーバインダー組成物を用いたトナー組成物は、定着性（低温定着性および耐オフセット性）だけでなく耐熱保存性、帯電性、耐久性など実用上必要な性能を兼ね備えているので、種々の速度の複写機（とくに高速複写機）やプリンター、さらにはフルカラーなどの用途に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

333

365

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成10年(1998)7月31日

【公開番号】特開平7-301951

【公開日】平成7年(1995)11月14日

【年通号数】公開特許公報7-3020

【出願番号】特願平7-51875

【国際特許分類第6版】

G03G 9/087

9/08

【F I】

G03G 9/08 321

325

331

333

365

【手続補正書】

【提出日】平成8年10月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】以下、本発明を詳述する。なお、本願における溶解度パラメーター S_p 値とは、Fedors法

[Polym. Eng. Sci. 14(2)152,

(1974)]によって計算される値である。本発明に用いる結着樹脂(A)は、ポリエステル樹脂(A1)、ポリスチレン樹脂(A2)、スチレン/(メタ)アクリル共重合体(A3)およびエポキシ樹脂(A4)の群から選ぶことができる。(A)の内、好ましくは(A1)および(A3)である。また、必要により、(A1)～(A4)以外の他の樹脂(ポリアミド、ポリウレタンなど)を併用することができる。